

明 細 書

R-T-B系永久磁石

5 技術分野

本発明は、R-T-B系永久磁石の耐食性の向上に関するものである。

背景技術

10 $R_2T_{14}B$ 型金属間化合物からなる結晶粒（本発明において $R_2T_{14}B$ 結晶粒という）を主相とするR-T-B系永久磁石（Rは希土類元素の1種又は2種以上であり、TはFe又はFeとCo）は、磁気特性に優れていること、主成分であるNdが資源的に豊富で比較的安価であることから、各種電気機器に使用されている。

優れた磁気特性を有するR-T-B系永久磁石にもいくつかの解消すべき技術的な課題がある。その一つが耐食性である。つまり、R-T-B系永久磁石は、主構成元素であるR及びFeが酸化されやすい元素であるために耐食性が劣るのである。そのため、磁石表面に腐食防止のための保護膜を形成している。保護膜としては、樹脂コーティング、クロメート膜あるいはめっきなどが採用されているが、特にNiめっきに代表される金属皮膜をめっきする方法が耐食性および耐磨耗性等に優れており多用されている。

R-T-B系永久磁石を構成する相の一つである粒界相（Rリッチ相とも呼ばれる）が腐食の起点となっている。したがって、R-T-B系永久磁石の耐食性を改善する一つの方策として、R量を低減することによりRリッチ相の量を低減しかつ微細化することが考えられる。

25 ところが、R量を低減すると磁気特性の低下をもたらす。R-T-B系永久磁石は、数ミクロンの微細な合金粉末を成形、焼結する粉末冶金法により製造するのが一般的であるが、この合金粉末は化学的に非常に活性なRを相当量含んでいるために製造過程で酸化してしまう。その結果、磁気特性発現のために

有効なR量が減少し、磁気特性、特に保磁力の低下が見過ごせなくなる。したがって、R-T-B系永久磁石は、比較的多量、例えば31wt%以上のRを含むように設定されている例が多い。

5 以上の問題点に対して、特許文献1（特許第3171426号公報）は、重量百分率でR（Rは希土類元素のうちの1種又は2種以上）27.0～31.0%，
B：0.5～2.0%，N：0.02～0.15%，O：0.25%以下，C：
0.15%以下、残部Feの組成を有することにより耐食性が向上しており、
かつ保磁力（ iH_c ）が13.0kOe以上である焼結型永久磁石を提案して
いる。また、特許文献2（特許第2966342号公報）は、重量百分率でR
10 （Rは希土類元素のうちの1種又は2種以上）27.0～31.0%，B：0.5
～2.0%，N：0.02～0.15%，O：0.25%以下，C：0.15%以下、残部Feの組成を有し、主相の総面積に対し、粒径が10 μ m以下の $R_2Fe_{14}B$ 結晶粒の面積の和が80%以上、粒径が13 μ m以上の $R_2Fe_{14}B$ 結晶粒の面積の和が10%以下である焼結型永久磁石を提案している。

15 特許文献1の提案は、特定範囲の希土類量と特定値以下の酸素量と炭素量のR-Fe-B系焼結型永久磁石において、その含有窒素量を特定範囲量とすることによって、耐食性が改善されるとともに実用的な高い磁気特性も得られることを見出したことに基づいている。また、特許文献2の提案は、さらに $R_2Fe_{14}B$ 結晶粒径を特定値以下とすることによって、耐食性がさらに向上することを見出したことに基づいている。
20

前述したように、R-T-B系永久磁石は、その表面に電解めっき等による保護膜を形成している。したがって、R-T-B系永久磁石の耐食性は、保護膜が形成された状態で検討されるべきである。

25 特許文献3（特開平5-226125号公報）、特許文献4（特開2001-135511号公報）、特許文献5（特開2001-210504号公報）にR-T-B系永久磁石のめっきに関して興味深い開示がなされている。

水素吸蔵性が高く、かつ水素吸蔵によって脆化する性質があるR-T-B系永久磁石にNiまたはNi合金めっき法を適用すると、R-T-B系永久磁石中に

めっき時に発生する水素が吸蔵されてめっき界面で脆化割れを起こし、めっき剥離を起こして耐食性を維持できなくなる。そこで特許文献3は、NiまたはNi合金めっきを施したR-T-B系永久磁石を、600℃以上800℃未満の温度において真空加熱することにより、めっき工程で磁石中又はめっき層中に吸蔵された水素を追い出し、例えば永年の使用の途中でめっき層中の水素が磁石中に拡散するのを防ぎ、磁石界面の水素脆化を防ぐことを提案している。

特許文献4は、例えば電解めっきによるNi被膜を形成した磁石を着磁して磁気特性を評価すると減磁曲線の角形性が著しく低下するが、その原因がコーティング後の磁石素体と被膜に含まれる水素量の増加にあることを指摘している。そこで、特許文献4は保護膜形成の手段として無電解めっき、または気相めっきを採用し、かつ、磁石素体と被膜に含まれる水素量を100ppm以下に制御することを提案している。

また特許文献5は、R-T-B系永久磁石の熱減磁がめっき膜中に含まれる水素量に依存して大きく変化することを発見したことに基づいて、R-T-B系永久磁石におけるめっきに含有される水素量を100ppm以下に低減することを提案している。

特許文献3によれば水素量が減少するものの、600℃以上800℃未満の温度における真空加熱によって磁気特性が低下する傾向にあるとともにめっき膜を劣化させるおそれがある。めっき膜の劣化は、耐食性の低下を惹起するため、めっき膜本来の目的に違背しかねない。特許文献4は、R-T-B系永久磁石において最も有効な保護膜である電解めっきを対象としていない。特許文献5によれば、低い電流密度及び低い電圧で電解めっきを施す必要があり、生産効率が相当程度低下するおそれがあるとともに、電解めっきによる保護膜の耐食性に対しての配慮がなされていない。

ところで、最近は従来に増して厳しい寸法精度がR-T-B系永久磁石に対して要求される場合がある（例えばレンジで5/100mm）。要求されるのは保護膜付きの磁石の寸法であるが、この寸法には磁石素体の寸法も大きく影響することは言うまでもない。この問題に対し、磁石素体側及び保護膜側の寸

法精度からの種々のアプローチがなされている。磁石素体側ではめっき前にバレル処理などを行い、めっきの盛り上がりが生じやすい磁石素体端部を丸めているが、その後に酸エッチングやめっき成膜処理を行うことで、磁石素体の表面部が部分的に崩壊（脱粒）するという問題があり、表面、特に端部の寸法精度を低下させる要因となっている。

- 5 以上で説明したいいくつかの問題に対して、後述するように、R-T-B系永久磁石の表層部に存在する水素の量あるいは存在形態を制御することが有効であることを本発明者らは知見した。したがって、本発明の目的はR-T-B系永久磁石、特に保護膜が形成されたR-T-B系永久磁石にとって好ましい水素の量、存在形態を提案することにある。この提案はいくつかの形態に区分することができ、ある形態によれば、磁気特性を劣化させることなく保護膜が形成されたR-T-B系永久磁石の耐食性を向上することを目的とする。また他の形態では、電解めっきによる保護膜形成に対しても適用することが可能であり、かつ生産効率をほとんど低下させることなく、保護膜形成の本来の目的である耐食性を十分に確保することのできるR-T-B系永久磁石を提供することを目的とする。さらに他の形態によれば、表面部における部分的な崩壊（脱粒）を抑制して寸法精度の高いR-T-B系永久磁石を提供することを目的とする。

20 発明の開示

- 本発明はR-T-B系永久磁石の表層部の水素の量を制御するところに特徴を有していることは前述の通りであり、その中の1つの形態は所定量の水素量を所定の厚さだけ当該表層部に存在させるもの（第1形態）であって、他の形態はR-T-B系永久磁石の内部において相対的な水素の量を変動させるもの（第2形態）である。

第1形態は、 $R_2T_{14}B$ 結晶粒（ただし、Rは希土類元素の1種又は2種以上、TはFe又はFe及びCoを必須とする1種又は2種以上の遷移金属元素）からなる主相と、この主相よりRを多く含む粒界相とを少なくとも含む焼結体か

らなり、その表層部に300ppm以上の水素濃度を有する厚さが300μm以下（ゼロを含まず）の水素リッチ層が形成されている磁石素体と、磁石素体表面に被覆された保護膜と、を備えることを要旨としている。

- 上記の第1形態は、水素リッチ層における水素濃度が1000ppm以上である形態（第1-1形態）と、水素リッチ層における水素濃度が300～1000ppmである形態（第1-2形態）に区分することができる。第1-1形態によれば、磁気特性を劣化させることなく保護膜が形成されたR-T-B系永久磁石の耐食性を向上することができる。また、第1-2形態によれば、保護膜を形成した場合の磁石素体表面部の部分的な崩壊を抑制することができる。
- 10 第1形態において、水素リッチ層の厚さは200μm以下、さらには100μm以下であることが好ましい。

- また、第1形態において、磁石素体を構成する焼結体が、主相の総面積に対し、粒径が10μm以下の $R_2Fe_{14}B$ 結晶粒の面積の和が90%以上、粒径が20μm以上の $R_2Fe_{14}B$ 結晶粒の面積の和が3%以下であることが好ましい。
- 15 い。

- 第1形態において、磁石素体は、R：27.0～35.0wt%（ただし、Rは希土類元素の1種又は2種以上）、B：0.5～2.0wt%、O：2500ppm以下、C：1500ppm以下、N：200～1500ppm、残部実質的にFeからなる組成を有すること、さらにはNb：0.1～2.0wt%、
- 20 Zr：0.05～0.25wt%、Al：0.02～2.0wt%、Co：0.3～5.0wt%及びCu：0.01～1.0wt%の1種又は2種以上を含むことが好ましい。

さらに、第1形態において、保護膜は電解金属めっきであることが好ましい。

- 次に、本発明の第2形態は、 $R_2T_{14}B$ 結晶粒からなる主相と、主相よりRを多く含む粒界相とを少なくとも含む焼結体からなる磁石素体と、磁石素体表面に被覆された保護膜とを備え、磁石素体の中心部に比べて水素濃度が高い水素リッチ層が磁石素体の表層部に存在することを特徴とする。この第2形態において、水素リッチ層は、磁石素体の表面から磁石素体の内部に向けて水素濃度
- 25

が減少する。水素濃度が減少するとは、磁石素体の表面から磁石素体の内部に向けて水素濃度が連続的に減少する場合（第2-1形態）及び磁石素体の表面から磁石素体の内部に向けて水素濃度が段階的に減少する場合（第2-2形態）を包含する。第2-1形態、第2-2形態ともに、水素リッチ層は水素濃度が
 5 1000 ppm以上の領域を有することが好ましい。この水素濃度が1000 ppm以上の領域は、300 μ m以下の厚さを有することが好ましい。

第2形態においても磁石素体は、R：27.0～35.0 wt%（ただし、Rは希土類元素の1種又は2種以上）、B：0.5～2.0 wt%、O：2500 ppm以下、C：1500 ppm以下、N：200～1500 ppm、残部
 10 実質的にFeからなる組成を有すること、さらにはNb：0.1～2.0 wt%、Zr：0.05～0.25 wt%、Al：0.02～2.0 wt%、Co：0.3～5.0 wt%及びCu：0.01～1.0 wt%の1種又は2種以上を含むことが好ましい。また、保護膜は電解金属めっきであることが好ましい。

15 図面の簡単な説明

第1図は本発明における水素リッチ層を説明する図、第2図は第2-1形態における水素リッチ層を説明する図、第3図は第2-2形態における水素リッチ層を説明する図、第4図は第1-1-1実施例におけるR-T-B系永久磁石の組成を示す図表、第5図は第1-1-1実施例におけるR-T-B系永久
 20 磁石の耐食性、磁気特性及び $R_2Fe_{14}B$ 結晶粒の粒度分布を示す図表、第6図は第1-1-2実施例におけるR-T-B系永久磁石の組成を示す図表、第7図は第1-1-2実施例におけるR-T-B系永久磁石の耐食性、磁気特性及び $R_2Fe_{14}B$ 結晶粒の粒度分布を示す図表、第8図は第1-2実施例におけるR-T-B系永久磁石の組成及び磁気特性を示す図表、第9図は第1-2実施
 25 例における電解めっき条件を示す図表、第10図は第1-2実施例における寸法変化の標準偏差を示す図表、第11図～第15図は第1-2実施例においてパレル研磨処理前、パレル処理後、エッチング処理後及び電解めっき後の焼結体の寸法を測定した結果を示す図表、第16図は第2-1実施例におけるR-

T-B系永久磁石の組成を示す図、第17図は第2-1実施例におけるR-T-B系永久磁石の特性評価結果を示す図表、第18図は第2-2実施例におけるR-T-B系永久磁石の組成を示す図表、第19図は第2-2実施例におけるR-T-B系永久磁石の水素リッチ層の状態を示す図表、第20図は第2-2実施例におけるR-T-B系永久磁石の耐食性、磁気特性の測定結果を示す図表である。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施の形態について説明する。

10 <水素リッチ層>

はじめに本発明の特徴である水素リッチ層について説明する。

第1図に示すように、本発明のR-T-B系永久磁石1は、磁石素体2と、磁石素体2の表面に被覆された保護膜3とを備えている。そして、磁石素体2の表層部に水素が磁石素体2の内部よりも高濃度の水素リッチ層21が存在する。ここで、水素がリッチとは、磁石素体2内部の水素濃度よりも当該表層部の水素濃度が高いことを意味する。

第1形態による水素リッチ層21は、水素を300ppm以上含んでいるが、特に第1-1形態による水素リッチ層21は、水素を1000ppm以上含んでいる。水素リッチ層21が存在することにより耐食性が向上するが、この層の厚さが300μm以上になると水素リッチ層21が存在しない場合と耐食性が同等になる。したがって第1-1形態では、水素リッチ層21の厚さを300μm未満（0を含まず）とする。第1-1形態による好ましい水素リッチ層21の厚さは10～200μm、さらに好ましい水素リッチ層の厚さは10～50μmである。

25 水素リッチ層21を設けることによる耐食性の向上効果は、R-T-B系永久磁石1の表面に耐食性皮膜が形成されている場合に明確になる。つまり、R-T-B系永久磁石1はその表面にNiめっき等の保護膜3を有する場合、保護膜3が水素リッチ層21を介してR-T-B系永久磁石1を被覆する。この

水素リッチ層 21 はその表面に凹凸が形成されており、磁石素体 2 と保護膜 3 との密着性を改善することにより耐食性を向上させているものと解される。ただし、高温、高湿環境下においては、水素リッチ層 21 からの水素ガスの発生により保護膜 3 に膨れが生じる可能性がある。これが、水素リッチ層 21 の厚さが厚くなると耐食性が劣化する原因と理解している。

次に、第 1 - 2 形態による水素リッチ層 21 は、水素を 300 ~ 1000 ppm 含んでいる。水素濃度が 300 ppm 未満、又は 1000 ppm を超えると磁石素体 2、ひいては保護膜 3 が被覆された R - T - B 系永久磁石 1 の寸法精度が劣化する。また、水素リッチ層 21 の厚さが 300 μ m を超えると寸法精度が同等になる。したがって第 1 - 2 形態では、水素リッチ層 21 の厚さを 300 μ m 以下（0 を含まず）とする。第 1 - 2 形態における好ましい水素リッチ層 21 の厚さは 10 ~ 200 μ m、さらに好ましい水素リッチ層の厚さは 10 ~ 100 μ m である。

水素リッチ層 21 の水素濃度及び厚さは、電解めっきにより保護膜 3 を形成する場合には、めっき条件を調整することにより変動させることができる。例えば、めっき時の電流密度を低く設定することにより水素リッチ層 21 の厚さを薄くすることができ、逆に電流密度を高く設定することにより水素リッチ層 21 の厚さを厚くすることができる。水素リッチ層 21 は、以上のように電解めっきにより形成することができるが、保護膜 3 形成の前処理として行うことのある酸によるエッチングによっても形成することができる。したがって、本発明は酸によるエッチングを行った後に電解めっき以外の保護膜を形成することを包含している。このことは、第 2 形態も同様である。

次に第 2 形態について説明する。

第 2 図に第 2 - 1 形態による R - T - B 系永久磁石 1 の断面を模式的に示している。第 1 図と同様の要素には同一の符号を付している。第 2 図に示すように、磁石素体 2 の表層部には本発明の特徴である水素リッチ層 21 が存在している。この水素リッチ層 21 は、第 2 図に示すように、磁石素体 2 の表面から磁石素体 2 内部に向けて水素濃度が連続的に減少している。しかも、水素リッ

チ層 2 1 は、保護膜 3 側から所定の領域まで 1 0 0 0 p p m 以上の水素を含んでおり、さらに 1 0 0 0 p p m 以上の水素濃度を有するのは、保護膜 3 側から 3 0 0 μ m までの範囲であることが好ましい。このような水素リッチ層 2 1 が存在することにより耐食性が向上する。

- 5 水素リッチ層 2 1 を水素濃度が連続的に減少する形態とするためには、電解めっきにより保護膜 3 を形成する場合に、その電流密度その他の条件を調整すればよい。具体的には、後述する実施例を参照することにより明らかとなろう。第 2 - 1 形態による水素リッチ層 2 1 は、以上のように電解めっきにより形成することができるが、保護膜 3 形成の前処理として行うことのある酸エッチングによっても形成することができる。したがって、第 2 - 1 形態は酸によるエッチングを行った後に電解めっき以外の保護膜 3 を形成する形態を包含することは前述の通りである。

次に、第 2 - 2 形態について説明する。

- 15 第 2 - 2 形態は、第 3 図に示すように、水素リッチ層 2 1 において、磁石素体 2 の表面から磁石素体 2 内部に向けて水素濃度が段階的に減少している。しかも、水素リッチ層 2 1 は、保護膜 3 側から所定の領域まで 1 0 0 0 p p m 以上の水素を含んでおり、さらに 1 0 0 0 p p m 以上の水素濃度を有するのは、保護膜 3 側から 3 0 0 μ m の範囲であることが好ましい。このような水素リッチ層 2 1 が存在することにより耐食性が向上する。なお、第 3 図の例は、水素リッチ層 2 1 が 2 段階で減少する例を示しているが、本発明は 1 段階の場合、又は 3 段階以上の場合であってもよい。また、本発明において、水素濃度が段階的になっているか否かは磁石素体 2 の厚さ方向の水素濃度の変化量（絶対値）が 3 0 0 p p m / 1 0 0 μ m 以下で、かつその領域が 2 0 μ m 以上の長さを有しているか否かを基準に判断する。

- 25 水素リッチ層 2 1 を水素濃度が段階的に減少する形態とするためには、電解めっきにより保護膜 3 を形成する場合にはその電流密度その他の条件を調整すればよい。具体的には、後述する実施例を参照することにより明らかとなろう。第 2 - 2 形態による水素リッチ層 2 1 は、以上のように電解めっきにより形成

することができるが、保護膜 3 形成の前処理として行うことのある酸エッチングによっても形成することができる。したがって、第 2-2 形態は酸によるエッチングを行った後に電解めっき以外の保護膜 3 を形成する形態を包含することは前述の通りである。

5 <保護膜>

本発明はその表面に電解めっきによる保護膜 3 を形成している。保護膜 3 の材質としては、Ni、Ni-P、Cu、Zn、Cr、Sn、Al のいずれかを用いることができるし、他の材質を用いることもできる。また、これらの材質を複層として被覆することもできる。

- 10 電解めっきによる保護膜 3 は本発明の典型的な形態であるが、他の手法による保護膜 3 を形成することを妨げない。ただし、水素リッチ層 21 の存在が前提である。他の手法による保護膜 3 としては、無電解めっき、クロメート処理をはじめとする化成処理及び樹脂塗装膜のいずれか又は組み合わせが実用的である。

- 15 保護膜 3 の厚さは、磁石素体 2 のサイズ、要求される耐食性のレベル等によって変動させる必要があるが、1～100 μm の範囲で適宜設定すればよい。好ましい保護膜 3 の厚さは 1～50 μm である。

 <組織>

- 20 本発明の R-T-B 系永久磁石は、よく知られているように、 $R_2Fe_{14}B$ 結晶粒からなる主相と、この主相よりも R を多く含む粒界相とを少なくとも含む焼結体から構成される。

- 本発明の R-T-B 系永久磁石は、主相の総面積に対し、粒径が 10 μm 以下の $R_2Fe_{14}B$ 結晶粒の面積の和を 90% 以上、粒径が 20 μm 以上の $R_2Fe_{14}B$ 結晶粒の面積の和を 3% 以下とする。R-T-B 系永久磁石の耐食性は、
25 結晶粒依存性があり、上記範囲とすることにより優れた耐食性を確保することができる。また、粗大な結晶粒を含まないことは、磁気特性、特に保磁力 ($H_c J$) 及び角型比 ($H_k/H_{c j}$) を確保する上でも好ましい。なお、角型比 ($H_k/H_{c j}$) は磁石性能の指標となるものであり、磁気ヒステリシスルー

プの第2象限における角張の度合いを表す。また H_k は、磁気ヒステリシスループの第2象限において、磁束密度が残留磁束密度の90%になるときの外部磁界強度である。

- 5 主相を構成する $R_2Fe_{14}B$ 結晶粒の粒径を上記の規定範囲にするためには、種々の方法を採用することができるが、所定の平均粒度や粒度分布を持つ微粉末を用いることが重要である。また、焼結を比較的低温度で長時間かけて行なうことも有効である。

<化学組成>

- 10 本発明のR-T-B系永久磁石は、希土類元素(R)を27.0~35.0wt%含有することが好ましい。

- ここで、本発明における希土類元素(R)はYを含む概念を有しており、したがって本発明ではLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Yb及びLuの1種又は2種以上から選択することができる。希土類元素の量が27.0wt%未満であると、軟磁性を持つ $\alpha-Fe$ などが析出し、保磁力が著しく低下する。また、27.0wt%未満では、焼結性が劣ってくる。一方、希土類元素が35.0wt%を超えるとRリッチ相の量が多くなることにより耐食性が劣化するとともに、主相を構成する $R_2T_{14}B$ 結晶粒の体積比率が低下し、残留磁束密度が低下する。したがって、希土類元素の量は27.0~35.0wt%とする。好ましい希土類元素の量は28.0~32.0wt%、さらに好ましい希土類元素の量は29.0~31.0wt%である。
- 15
- 20

- Rの中ではNdやPrが最も磁気特性のバランスが良いことと、資源的に豊富で比較的安価であることから、希土類元素としての主成分をNdやPrとすることが好ましい。またDyやTbは異方性磁界が大きく、保磁力を向上させる上で有効である。よって、希土類元素としてNdやPr及びDyやTbを選択し、NdやPr及びDyやTbの合計を27.0~35.0wt%とすることが好ましい。DyやTbは、残留磁束密度及び保磁力のいずれを重視するかによって上記範囲内においてその量を定めることが好ましい。つまり、高い残
- 25

留磁束密度を得たい場合にはDyとTbの合計量を0.1～4.0wt%とし、高い保磁力を得たい場合にはDyとTbの合計量を4.0～12.0wt%とすることが好ましい。

また、本発明のR-T-B系永久磁石は、ホウ素（B）を0.5～2.0wt%含有することが好ましい。Bが0.5wt%未満の場合には高い保磁力を得ることができない。ただし、Bが2.0wt%を超えると残留磁束密度が低下する傾向がある。したがって、上限を2.0wt%とする。好ましいBの量は0.5～1.5wt%、さらに好ましいBの量は0.9～1.1wt%である。

10 本発明のR-T-B系永久磁石は、酸素（O）の含有量を2500ppm以下とすることが好ましい。O含有量が2500ppmを超える場合には、希土類元素の1部が酸化物を形成する傾向が強くなり、磁氣的に有効な希土類元素が減少して保磁力が低下する。Oの含有量は、2000ppm以下とすることが好ましく、1500ppm以下とすることがさらに好ましい。

15 また、本発明のR-T-B系永久磁石は、炭素（C）の含有量を1500ppm以下とすることが好ましい。Cの量が1500ppmを超える場合には、希土類元素の1部が炭化物を形成し、磁氣的に有効な希土類元素が減少して保磁力が低下する。C量は、1200ppm以下とすることより好ましく、1000ppm以下とすることがさらに好ましい。

20 本発明のR-T-B系永久磁石は、窒素（N）の含有量を200～1500ppmとすることが好ましい。焼結体中のN量を上記範囲とすることによって、優れた耐食性と高い磁気特性を両立させることができる。N含有量は200～1000ppmとすることがより好ましい。

本発明のR-T-B系永久磁石は、Nb：0.1～2.0wt%、Zr：0.05～0.25wt%、Al：0.02～2.0wt%、Co：0.3～5.0wt%及びCu：0.01～1.0wt%の1種又は2種以上の含有を許容する。これらは、Feの一部を置換する元素として位置付けられている。

Nbは低酸素の焼結体を得る際に結晶粒の成長を抑制し、保磁力向上の効果

を有する。Nbは過剰に添加しても焼結性には影響を与えないが、残留磁束密度の低下が顕著となる。したがって、Nbの含有量は0.1～2.0wt%とする。好ましいNbの含有量は0.3～1.5wt%、さらに好ましいNbの含有量は0.3～1.0wt%である。

- 5 ZrはR-T-B系永久磁石の着磁特性向上を図るために有効である。また、R-T-B系永久磁石の磁気特性を向上するために酸素含有量を低減する際に、焼結過程での結晶粒の異常成長を抑制する効果を発揮し、焼結体の組織を均一かつ微細にする。したがって、Zrは酸素量が低い場合にその効果が顕著になる。しかし、Zrを過剰に添加すると焼結性を低下させる。Zrの好ましい量
10 は0.05～0.20wt%である。

- A1は保磁力の向上に効果がある。また、高い保磁力を得ることのできる時効処理の温度範囲を拡大する効果を有している。また、本発明のR-T-B系永久磁石を後述する混合法によって製造する場合に、高R合金に添加すると粉碎性を向上することができる。しかし、A1の過剰な添加は残留磁束密度の低下を招くため、0.02～2.0wt%とする。好ましいA1の含有量は0.
15 05～1.0wt%、さらに好ましいA1の含有量は0.05～0.5wt%である。

- Coはキュリー温度の向上及び耐食性の向上に効果がある。また、Cuと複
合添加することにより、高い保磁力が得られる時効処理温度範囲が拡大する
20 という効果をも有する。しかし、過剰の添加は保磁力の低下を招くとともに、コストを上昇させるため、0.3～5.0wt%とする。好ましいCoの含有量は0.3～3.0wt%、さらに好ましいCoの含有量は0.3～1.0wt%である。

- CuはA1と同様に保磁力の向上に効果がある。A1よりも少量で保磁力向
25 上の効果があり、かつ効果が飽和する量がA1よりも低い点がA1との相違点である。Cuの過剰な添加は残留磁束密度の低下を招くため、0.01～1.0wt%とする。好ましいCuの含有量は0.01～0.5wt%、さらに好ましいCuの含有量は0.02～0.2wt%である。

本発明のR-T-B系永久磁石において、Co、Al及びCuは、 $Co + Al + Cu \leq 1.0 \text{ wt\%}$ で、かつCo含有量>Al含有量>Cu含有量、の条件を満足して含有されることが、Al及びCu添加による残留磁束密度の低下を避けつつ、高い保磁力を発現させる上で好ましい。

- 5 上記元素以外の元素を含有することを本発明は許容する。例えば、Ga、Bi、Snを適宜含有することが本発明にとって好ましい。Ga、Bi、Snは保磁力の向上と保磁力の温度特性向上に効果がある。ただし、これらの元素の過剰な添加は残留磁束密度の低下を招くため、 $0.02 \sim 0.2 \text{ wt\%}$ とすることが好ましい。また、例えば、Ti、V、Cr、Mn、Ta、Mo、W、Sb、Ge、Ni、Si、Hfの1種又は2種以上を含有させることもできる。

<製造方法>

次に、本発明によるR-T-B系永久磁石の好適な製造方法について説明する。

- 原料合金は、真空又は不活性ガス、好ましくはAr雰囲気中でストリップキャスティング、その他公知の溶解法により作製することができる。 $R_2Fe_{14}B$ 結晶粒を主体とする合金（低R合金）と、低R合金よりRを多く含む合金（高R合金）とを用いる所謂混合法で本発明にかかるR-T-B系永久磁石を製造する場合も同様である。混合法の場合には、低R合金には、希土類元素、Fe、Co及びBの他に、Cu及びAlを含有させることができる。また、高R合金には、希土類元素、Fe、Co及びBの他に、Cu及びAlを含有させることができる。

- 原料合金は粉碎工程に供される。混合法による場合には、低R合金及び高R合金は別々に又は一緒に粉碎される。粉碎工程には、粗粉碎工程と微粉碎工程とがある。まず、原料合金を、粒径数百 μm 程度になるまで粗粉碎する。粗粉碎は、スタンプミル、ジョークラッシャー、ブラウンミル等を用い、不活性ガス雰囲気中にて行なうことが好ましい。粗粉碎に先立って、原料合金に水素を吸蔵させた後に放出させることにより粉碎を行なうことが効果的である。この水素粉碎を粗粉碎と位置付けて、機械的な粗粉碎を省略することもできる。

粗粉碎工程後、微粉碎工程に移る。微粉碎には主にジェットミルが用いられ、粒径数百 μm 程度の粗粉碎粉末を、平均粒径 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 8 \mu\text{m}$ とする。微粉末の平均粒径を上記範囲とすることは、粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下の $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒の面積の和を 90% 以上、粒径が $20 \mu\text{m}$ 以上の $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒の面積の和を 3% 以下とする上で好ましい。ジェットミルは、高圧の不活性ガスを狭いノズルより開放して高速のガス流を発生させ、この高速のガス流により粗粉碎粉末を加速し、粗粉碎粉末同士の衝突やターゲットあるいは容器壁との衝突を発生させて粉碎する方法である。

本発明の $\text{R}-\text{T}-\text{B}$ 系永久磁石は、 O 含有量を 2500 ppm 以下に規制するが、そのために、ジェットミルにおける微粉末の O 含有量の増加を抑制する必要がある。しかも、 N 含有量を本発明の範囲内に制御することを考慮すると、ジェットミルで用いる不活性ガスを N を主体とするものにすればよい。例えば、不活性ガスを N ガスとするか、又は N ガスと Ar ガスとの混合ガスとすればよい。

混合法による場合、2種の合金の混合のタイミングは限定されるものではないが、微粉碎工程において低 R 合金及び高 R 合金を別々に粉碎した場合には、微粉碎された低 R 合金粉末及び高 R 合金粉末とを窒素雰囲気中で混合する。低 R 合金粉末及び高 R 合金粉末の混合比率は、重量比で $80:20 \sim 97:3$ 程度とすればよい。低 R 合金及び高 R 合金を一緒に粉碎する場合の混合比率も同様である。微粉碎時に、ステアリン酸亜鉛等の粉碎助剤を $0.01 \sim 0.3 \text{ wt}\%$ 程度添加することにより、次の磁場中成形時に配向性の高い微粉を得ることができる。

以上のようにして得られた微粉末は磁場中成形に供される。この磁場中成形は、 $960 \sim 1360 \text{ kA/m}$ ($12 \sim 17 \text{ kOe}$) の磁場中で、 $68.6 \sim 147 \text{ MPa}$ ($0.7 \sim 1.5 \text{ t/cm}^2$) 前後の圧力で行なえばよい。

磁場中成形後、その成形体を真空又は不活性ガス雰囲気中で焼結する。焼結温度は、組成、粉碎方法、平均粒径と粒度分布の違い等、諸条件により調整する必要があるが、 $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ で $1 \sim 10$ 時間程度焼結すればよい。

焼結条件も、粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒の面積の和を90%以上、粒径が $20\mu\text{m}$ 以上の $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒の面積の和を3%以下とするための要素となる。焼結工程の前に成形体に含まれている粉砕助剤、ガスなどを除去する処理を行なってもよい。焼結後、得られた焼結体に時効処理を施すことができる。この工程は、保磁力を制御する重要な工程である。時効処理を2段に分けて行なう場合には、 800°C 近傍、 600°C 近傍での所定時間の保持が有効である。 800°C 近傍での熱処理を焼結後に行なうと、保磁力が増大するため、混合法においては特に有効である。また、 600°C 近傍の熱処理で保磁力が大きく増加するため、時効処理を1段で行なう場合には、 600°C 近傍の時効処理を施すとよい。

焼結体を得た後に、前述した保護膜を形成する。保護膜の形成は、保護膜の種類に応じて公知の手法に従って行なえばよい。例えば、電解めっきの場合には、焼結体加工、バレル研磨、脱脂、水洗、エッチング（例えば硝酸）、水洗、電解めっきによる成膜、水洗、乾燥という常法を採用することができる。ここで、エッチング、電解めっきの条件を操作することにより、水素リッチ層の厚さを制御することができる。

次に、具体的な実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

<第1-1-1実施例>

所定の組成を有する薄帯状合金を、ストリップキャスト法で作製した。この薄帯状の合金に室温にて水素を吸蔵させた後、Ar雰囲気中で $400\sim 700^\circ\text{C}$ 前後まで昇温して脱水素を行なうことにより粗粉末を得た。

ジェットミルを用いてこの粗粉末を微粉砕した。微粉砕は、ジェットミル内を N_2 ガスで置換した後に高圧 N_2 ガス気流を用いて行った。なお、この高圧 N_2 ガス中に含まれる O_2 は実質的にゼロとみなすことができるレベルである。得られた微粉末の平均粒径は $4.0\mu\text{m}$ であった。なお、微粉砕を行なう前に粉砕助剤としてステアリン酸亜鉛を $0.01\sim 0.10\text{wt}\%$ 添加し、焼結体中の残留炭素量を制御した。

得られた微粉末を $1200\text{kA}/\text{m}$ (15kOe)の磁場中で 98MPa ($1.$

0 t o n / c m²) の圧力で成形して成形体を得た。この成形体を真空中において、1 0 3 0℃で4時間焼結した後に、急冷した。次いで得られた焼結体に8 5 0℃×1時間と5 4 0℃×1時間（ともにA r 雰囲気中）の2段階時効処理を施した。焼結体の組成を分析したところ、第4図に示す結果が得られた。

- 5 得られた焼結体についてR₂F e₁₄B結晶粒の総面積に対する、粒径が1 0 μ m以下のR₂F e₁₄B結晶粒の面積の和、粒径が2 0 μ m以上のR₂F e₁₄B結晶粒の面積の和を測定し、その結果を第5図に示した。

また、各焼結体の磁気特性を測定したところ、第5図に示すような結果が得られた。

- 10 さらに、各焼結体を2 0 m m×2 0 m m×7 m m（磁化容易軸方向）の寸法に加工後、その表面に厚さ1 0 μ mのN i めっきを施した。なお、N i めっきは前記常法にしたがって電解めっきにより形成した。なお、組成Aによる焼結体については、電解めっき時の電流密度を変えることで水素リッチ層の厚さを変化させた。また、水素リッチ層の厚さは、保護膜を剥離した後、素体表面を
- 15 段階的に削り落とし、削り落とした粉の水素含有量と削り落とした厚さを対比することにより求めた。保護膜の剥離、素体表面の段階的な削り落としは、不活性ガス雰囲気中で行った。

水素リッチ層の水素含有量の上限は、4 0 0 0 p p mである。

- 次いでこの試料（各1 0 0 ケ）を2 気圧、1 2 0℃、湿度1 0 0 %の条件に
- 20 放置した。1 5 0 0時間後に試料を取り出して、目視により異常（めっきの膨れ、剥離の有無）の有無を確認した。その結果（異常が確認された個数）を第5図に示す。

- 第5図より、水素リッチ層が存在しない場合に比べて水素リッチ層が2 0 μ m、4 0 μ mと厚くなるにつれて耐食性が向上することがわかる。ただし、水
- 25 素リッチ層が4 0 μ mを超え厚くなるにつれて耐食性が劣化し、厚さが3 0 0 μ mに達すると水素リッチ層が存在しない場合と耐食性が同程度になる。この結果より、保護膜としてのN i めっきを施した場合に、水素リッチ層が所定の厚さで存在することによって、耐食性を向上できることがわかった。

<第1-1-2実施例>

第1-1-1実施例と同様にして（但し、微粉砕を行う前に粉砕助剤としてオレイン酸アミドを0.05～0.20wt%添加）、第6図に示す組成の焼結体磁石を作製するとともに、耐食性の評価及び磁気特性の測定を実施した。また、同様に、主相の総面積に対する、粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒の面積の和、粒径が $20\mu\text{m}$ 以上の $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒の面積の和を測定した。その結果を第7図に示す。

第7図に示すように、N含有量が100ppmと低い試料No. 19は、試料No. 18に比べて耐食性が劣る。また、N含有量が1800ppmと多い試料No. 20は保磁力が低くなっている。したがって、耐食性及び磁気特性を兼備するためには、N含有量を所定範囲に制御すべきである。

次に、O含有量が3000ppmと多い試料No. 21及びC含有量が1800ppmと多い試料No. 22は、ともに保磁力が試料No. 18よりも低い。したがって、磁気特性を確保するためには、O含有量及びC含有量を所定組成の範囲に制御すべきである。

さらに、Nd含有量が32.8wt%と多い試料No. 23は、耐食性が著しく劣る。したがって、耐食性を確保するためには、Nd（希土類元素）含有量を可能な限り低めに設定することが好ましいことが確認された。

以上の実施例では、保護膜としてNiめっきを被覆した例について説明したが、前述した他の材質によるめっき、あるいは他の方法による保護膜を被覆した場合にも本発明が有効であることはいうまでもない。

<第1-2実施例>

所定組成を有する薄帯状合金をストリップキャスト法で作製した。この薄帯状合金に室温にて水素を吸蔵させた後、Ar雰囲気中で400～700℃前後まで昇温して脱水素を行なうことにより粗粉末を得た。

ジェットミルを用いてこの粗粉末を微粉砕した。微粉砕は、ジェットミル内を N_2 ガスで置換した後に高圧 N_2 ガス気流を用いて行った。得られた微粉末の平均粒径は $4.0\mu\text{m}$ であった。なお、微粉砕を行なう前に粉砕助剤としてス

テアリン酸亜鉛を0.05wt%添加した。

得られた微粉末を1200kA/m(15kOe)の磁場中で98MPa(1.0ton/cm²)の圧力で成形して成形体を得た。この成形体を真空中において、1030℃で4時間焼結した後に、急冷した。次いで得られた焼結体に850℃×1時間と540℃×1時間(ともにAr雰囲気中)の2段階時効処理を施した。焼結体の組成を分析したところ第8図に示す結果が得られた。また、焼結体の磁気特性を測定した結果も第8図にあわせて示す。

得られた焼結体からA(mm)×B(mm)×C(mm)の寸法を有する直方体状試料を作成した。この試料に、バレル研磨処理、酸エッチング処理を行った後に、電解めっきを施した。酸エッチング、電解めっきの条件は第9図に示す通りである。また、めっき浴は以下に記載の通りである。

バレル研磨処理前、バレル研磨処理後、エッチング処理後及び電解めっき処理後のA、B及びCの寸法を測定した(n=10)。その結果を第11図～第15図(試料No. 24～28に各々対応)に示す。なお、第11図～第15図は、測定した値をランダムに掲載している。この結果から、標準偏差を算出した。その結果を第10図に示す。

また、めっき処理後、めっき膜を剥離した表面から順次一定厚を削り落とし、それをガス分析した。その結果を第10図にあわせて示す。なお、保護膜の剥離、表面からの削り落としは、不活性ガス雰囲気中で行った。また、第10図中の素体表面の水素濃度は、素体表面から約10μmの厚さを削り落とした試料について測定した値である。

[めっき浴(ワット浴)]

硫酸ニッケル・6水和物 295g/リットル

塩化ニッケル・6水和物 45g/リットル

25 ホウ酸 45g/リットル

1, 3, 6-ナフタレン-2-トリカルボン酸ナトリウム 4g/リットル

2-ブチン1, 4, ジオール 0.2g/リットル

第10図に示すように、試料No. 24、25に比べて、試料No. 26～

27は、酸エッチング後及びめっき処理後のA～C寸法の標準偏差が大きくなり、寸法精度が劣ることがわかる。ここで、試料No. 24は磁石素体表面の酸素濃度が450ppm、水素リッチ層の厚さが50 μ mの試料No. 24、及び磁石素体表面の酸素濃度が720ppm、水素リッチ層の厚さが250 μ mの試料No. 25は、酸エッチング後及びめっき処理後のA～C寸法の標準偏差がそれ以前と大きな差異は見られない。これに対して、磁石素体表面の酸素濃度が120ppm、水素リッチ層の厚さが0 μ mの試料No. 26、及び磁石素体表面の酸素濃度が1200ppm、水素リッチ層の厚さが240 μ mの試料No. 27は、酸エッチング後及びめっき処理後のA～C寸法の標準偏差がそれ以前に比べて相当程度劣ることがわかる。つまり、素体表面の水素濃度が120ppmで水素リッチ層が存在しない場合、あるいは逆に素体表面の水素濃度が1200ppmと高い場合には寸法精度が劣る。また、試料No. 28のように水素濃度が300～1000ppmの範囲にある場合であっても、その厚さが450 μ mと厚い場合にも寸法精度が劣る。

15 <第2-1実施例>

所定の組成を有する薄帯状合金をストリップキャスト法で作製した。この薄帯状合金に室温にて水素を吸蔵させた後、Ar雰囲気中で400～700℃前後まで昇温して脱水素を行なうことにより粗粉末を得た。

20 ジェットミルを用いてこの粗粉末を微粉砕した。微粉砕は、ジェットミル内をN₂ガスで置換した後に高圧N₂ガス気流を用いて行った。得られた微粉末の平均粒径は4.0 μ mであった。なお、微粉砕を行なう前に粉砕助剤としてステアリン酸亜鉛を0.01～0.10wt%添加した。

25 得られた微粉末を1200kA/m(15kOe)の磁場中で98MPa(1.0ton/cm²)の圧力で成形して成形体を得た。この成形体を真空中において、1030℃で4時間焼結した後に、急冷した。次いで得られた焼結体に850℃×1時間と540℃×1時間(ともにAr雰囲気中)の2段階時効処理を施した。焼結体の組成を分析したところ、第16図に示す結果が得られた。

また、各焼結体の磁気特性を測定したところ、第17図に示すような結果が

得られた。

さらに、各焼結体を $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 7\text{ mm}$ (磁化容易軸方向) の寸法に加工後、試料 No. 29～46 については厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の Ni めっきを、また試料 No. 47 については厚さ $5\text{ }\mu\text{m}$ の Cu めっき及び厚さ $5\text{ }\mu\text{m}$ の Ni め
5 つきを順次、さらに試料 No. 48 については厚さ $5\text{ }\mu\text{m}$ の Cu めっき、厚さ $5\text{ }\mu\text{m}$ の Ni めっき及び厚さ $1\text{ }\mu\text{m}$ の Sn めっきを順次施した。なお、各種め
つき膜は下記のワット浴を用い下記の条件による電解めっき法によって形成し
た。

[ワット浴]

10	めっき液組成：硫酸ニッケル・6水和物	280g/l
	塩化ニッケル・6水和物	40g/l
	ホウ酸	40g/l
	ナフタレンジスルホン酸ナトリウム	2g/l
	2-ブチン1,4-ジオール	0.1g/l

15 pH : 4

[めっき条件]

- 試料 No. 29 : 電流密度 0.2 A/dm^2 (浴温 35°C) で 300 分成膜
 試料 No. 30 : 電流密度 0.4 A/dm^2 (浴温 35°C) で 150 分成膜
 試料 No. 31 : 電流密度 0.6 A/dm^2 (浴温 50°C) で 100 分成膜
 20 試料 No. 32 : 電流密度 1.0 A/dm^2 (浴温 50°C) で 60 分成膜
 試料 No. 33 : 電流密度 1.5 A/dm^2 (浴温 50°C) で 40 分成膜
 試料 No. 34 : 電流密度 3.0 A/dm^2 (浴温 50°C) で 20 分成膜
 試料 No. 35 : 電流密度 5.0 A/dm^2 (浴温 60°C) で 15 分成膜
 試料 No. 36 : 電流密度 8.0 A/dm^2 (浴温 60°C) で 8 分成膜
 25 他の試料 : それぞれ電流密度 $0.5 \sim 3.0\text{ A/dm}^2$ で 200～20 分成膜
 また、水素リッチ層における水素量の絶対値の分析はめっき膜を剥離させた
 後、表面から順次一定厚を削り落とし、それをガス分析した。その結果を第 1
 7 図に示す。なお、保護膜の剥離、表面からの削り落としは、不活性ガス雰囲気

気中で行った。水素リッチ層の水素含有量の上限は4000ppm程度であった。

さらに、試料No. 29～46について水素濃度プロファイルを観察した。観察は、めっき膜の厚さ方向に対して所定の角度だけ傾斜させて試料を斜めに
5 研磨した面に対しSIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) を用いた面分析によって行った。その結果、第17図にも示すように、試料No. 30～46は磁石素体表面から磁石素体内部に向けて水素濃度が連続的に減少するプロファイルを示し、かつこの間の水素濃度は磁石素体の中心部の水素濃度（表面から500 μ mの位置における水素濃度と同等）より高いのに対して、試料No.
10 29は水素濃度が磁石素体全体でほぼ一定であることが確認された。

次いで、試料No. 29～48に対して熱衝撃試験を行った。なお、熱衝撃試験は、大気中において、-40℃で30分間保持した後に110℃まで加熱して30分保持するというサイクルを100回繰返すものである。熱衝撃試験前後の試料（各10ケ）について、めっき膜の剥離強度を測定した。その結果
15 を第17図にあわせて示す。なお、めっき膜の剥離強度は、(株)山本鍍金試験器製のめっき密着強度試験器を用いて測定した。

さらに、試料No. 29～48に対して耐食性試験を行った。なお、耐食性試験は、2気圧、120℃、湿度100%の環境下に試料（各100ケ）を放置し、1500時間後に試料を取り出して、目視により異常（めっきの膨れ、
20 剥離の有無）の有無を確認するものである。その結果（異常が確認された個数）を第17図に示す。

第17図より、磁石素体表面から磁石素体内部に向けて水素濃度が連続的に減少するプロファイルを示すと、熱衝撃試験後におけるめっき膜の密着性が高いことがわかる。

25 また、水素濃度が1000ppm以上を示す水素リッチ層の厚さが20 μ m、40 μ mと厚くなるにつれて耐食性が向上することがわかる。ただし、水素濃度が1000ppm以上を示す水素リッチ層が100 μ mを超え厚くなるにつれて耐食性が劣化し、厚さが300 μ mを超えると水素濃度が1000ppm

以上を示す水素リッチ層が存在しない場合と耐食性が同程度になる。

以上の結果より、めっき膜形成の条件を制御することによって水素濃度プロファイルを磁石素体表面から磁石素体内部に向けて水素濃度が連続的に減少する形態とし、さらに水素濃度が1000ppm以上を示す水素リッチ層の厚さを所定範囲とすることにより、熱衝撃を受けた後のめっき膜の密着性の低下を抑制して耐食性を向上できることがわかった。

以上の結果は、組成A以外の組成を有するR-T-B系永久磁石、さらにはNiめっき以外のめっきを施した場合にも有効であることが第17図から理解されよう。

10 <第2-2実施例>

所定の組成を有する薄帯状合金をストリップキャスト法で作製した。この薄帯状合金に室温にて水素を吸蔵させた後、Ar雰囲気中で400～700℃前後まで昇温して脱水素を行なうことにより粗粉末を得た。

ジェットミルを用いてこの粗粉末を微粉碎した。微粉碎は、ジェットミル内をN₂ガスで置換した後に高圧N₂ガス気流を用いて行った。得られた微粉末の平均粒径は4.0μmであった。なお、微粉碎を行なう前に粉碎助剤としてステアリン酸亜鉛を0.01～0.10wt%添加した。

得られた微粉末を1200kA/m(15kOe)の磁場中で98MPa(1.0ton/cm²)の圧力で成形して成形体を得た。この成形体を真空中において、1030℃で4時間焼結した後に、急冷した。次いで得られた焼結体に850℃×1時間と540℃×1時間(ともにAr雰囲気中)の2段階時効処理を施した。焼結体の組成を分析したところ、第18図に示す結果が得られた。

また、焼結体の磁気特性を測定したところ、第19図に示すような結果が得られた。

25 さらに、各焼結体を20mm×20mm×7mm(磁化容易軸方向)の寸法に加工後、電解めっきを施した。本発明のように磁石素体から段階的に水素濃度を減少させるには、例えば、磁石素体表面側から順次段階的に成膜速度を落としてめっきすればよい。つまり、高成膜速度とすると水素リッチ層の水素濃

度を大とすることができる。成膜速度はめっき浴の電流密度で変化させることができる。また、水素濃度は添加剤（光沢剤）でも変化させることができる。具体的には以下の条件1～7の通りに電解めっきを施した。

条件1

- 5 以下の組成を有するワット浴によるバレルめっきを行った。このめっき浴にて、電流密度 7 A/dm^2 で25分、続いて 4 A/dm^2 で70分成膜を行った。いずれも浴温は 60°C である。

条件2

- 10 以下の組成を有するスルファミン酸浴によるバレルめっきを行った。このめっき浴にて、電流密度 8 A/dm^2 で30分、続いて 5 A/dm^2 で50分、さらに 3 A/dm^2 で50分成膜を行った。いずれも浴温は 60°C である。

条件3

- 15 以下の組成を有するワット浴によるバレルめっきを行った。このめっき浴にて、電流密度 7 A/dm^2 で30分、続いて 5 A/dm^2 で90分、さらに 3 A/dm^2 で60分、さらに 7 A/dm^2 で30分成膜を行った。いずれも浴温は 60°C である。

条件4

以下の組成を有するワット浴によるバレルめっきを行った。このめっき浴にて、電流密度 5 A/dm^2 で30分成膜を行った。いずれも浴温は 60°C である。

20 条件5

以下の組成を有するワット浴によるバレルめっきを行った。このめっき浴にて、電流密度 5 A/dm^2 で150分成膜を行った。浴温は 60°C である。

条件6

- 25 以下の組成を有するワット浴によるバレルめっきを行った。このめっき浴にて、電流密度 5 A/dm^2 で210分成膜を行った。浴温は 60°C である。

条件7

以下の組成を有するワット浴によるバレルめっきを行った。このめっき浴にて、電流密度 0.2 A/dm^2 で750分成膜を行った。浴温は 35°C である。

[ワット浴]

	めっき液組成：硫酸ニッケル・6水和物	280g/l
	塩化ニッケル・6水和物	40g/l
	ホウ酸	40g/l
5	ナフタレンジスルホン酸ナトリウム	2g/l
	2-ブチン1,4-ジオール	0.1g/l

pH : 4

[スルファミン酸浴]

	めっき浴組成：スルファミン酸ニッケル・4水和物	300g/l
10	塩化ニッケル・6水和物	30g/l
	ホウ酸	30g/l
	ラウリル硫酸ナトリウム	0.8g/l

pH : 4.5

また、水素リッチ層における水素量の絶対値の分析はめっき膜を剥離させた
 15 後、表面から順次一定厚を削り落とし、それをガス分析した。その結果を第19図に示す。なお、保護膜の剥離、表面からの削り落としは、不活性ガス雰囲気中で行った。水素リッチ層の水素含有量の上限は4000ppm程度であった。

さらに、試料No. 49～55について水素濃度のプロファイルを観察した。
 20 観察は、めっき膜の厚さ方向に対して所定の角度だけ傾斜させて試料を研磨した面に対しSIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) を用いた面分析によって行った。その結果、第19図に示すように、試料No. 49～54は磁石素体表面から磁石素体内部に向けて水素濃度が段階的に減少するプロファイルを示したのに対して、試料No. 55は磁石素体中芯部からその表層部まで水
 25 素濃度が8.0ppm程度でほぼ一定であった。なお、第19図において第1層が磁石素体の最表面側に位置し、第2層以降が磁石素体の内部側に位置し、第1層はいずれも1000ppm以上の水素濃度を有していた。

次いで、試料No. 49～55に対して熱衝撃試験を行った。なお、熱衝撃

試験は、大気中において、 -40°C で30分間保持した後に 110°C まで加熱して30分保持するというサイクルを100回繰返すものである。熱衝撃試験前後の試料（各10ヶ）について、めっき膜の剥離強度を測定した。その結果を第20図にあわせて示す。なお、めっき膜の剥離強度は、（株）山本鍍金試験器製のめっき密着強度試験器を用いて測定した。

- さらに、試料No. 49～55に対して耐食性試験を行った。なお、耐食性試験は、2気圧、 120°C 、湿度100%の環境下に試料（各100ヶ）を放置し、2000時間後に試料を取り出して、目視により異常（めっきの膨れ、剥離の有無）の有無を確認するものである。その結果（異常が確認された個数）を第20図に示す。

第20図より、磁石素体の表層部に水素リッチ層が存在し、かつ磁石素体表面から磁石素体内部に向けて水素濃度が段階的に減少するプロファイルを示すと、熱衝撃試験後におけるめっき膜の密着性が高いことがわかる。

- また、水素リッチ層の厚さが厚くなると耐食性が劣化する傾向にあるため、水素リッチ層の厚さは $300\mu\text{m}$ 以下にすることが耐食性にとって好ましい。

- 以上の結果より、めっき膜形成の条件を制御することによって水素濃度プロファイルを磁石素体表面から磁石素体内部に向けて水素濃度が段階的に減少する形態とし、さらに水素濃度が 1000ppm 以上を示す水素リッチ層の厚さを所定範囲とすることにより、熱衝撃を受けた後のめっき膜の密着性の低下を抑制して耐食性を向上できることがわかった。

産業上の利用可能性

- 本発明によれば、R-T-B系永久磁石にとって好ましい水素の存在形態を提案し、より具体的には、磁気特性を劣化させることなく保護膜が形成されたR-T-B系永久磁石の耐食性を向上することができ、また電解めっきによる保護膜形成に対しても適用することが可能であり、かつ生産効率をほとんど低下させることなく、保護膜形成の本来の目的である耐食性を十分に確保することができ、さらに、表面部における部分的な崩壊（脱粒）を抑制して寸法精度の高いR-

T-B系永久磁石を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. $R_2T_{14}B$ 結晶粒（ただし、Rは希土類元素の1種又は2種以上、TはFe又はFe及びCoを必須とする1種又は2種以上の遷移金属元素）からなる主相と、前記主相よりRを多く含む粒界相とを少なくとも含む焼結体からなり、その表層部に300ppm以上の水素濃度を有する厚さが300 μ m以下（ゼロを含まず）の水素リッチ層が形成されている磁石素体と、
前記磁石素体表面に被覆された保護膜と、
を備えることを特徴とするR-T-B系永久磁石。
- 10 2. 前記水素リッチ層における水素濃度が1000ppm以上であることを特徴とする請求項1に記載のR-T-B系永久磁石。
3. 前記水素リッチ層の厚さが200 μ m以下（ゼロを含まず）であることを特徴とする請求項1に記載のR-T-B系永久磁石。
- 15 4. 前記焼結体は、 $R_2Fe_{14}B$ 結晶粒からなる主相と、この主相よりもRを多く含む粒界相とを少なくとも含み、
前記主相の総面積に対し、粒径が10 μ m以下の $R_2Fe_{14}B$ 結晶粒の面積の和が90%以上、粒径が20 μ m以上の $R_2Fe_{14}B$ 結晶粒の面積の和が3%以下であることを特徴とする請求項1に記載のR-T-B系永久磁石。
- 20 5. 前記磁石素体は、R：27.0～35.0wt%（ただし、Rは希土類元素の1種又は2種以上）、B：0.5～2.0wt%、O：2500ppm以下、
25 C：1500ppm以下、N：200～1500ppm、残部実質的にFeからなる組成を有する焼結体からなることを特徴とする請求項1に記載のR-T-B系永久磁石。

6. 前記焼結体は、Nb : 0.1 ~ 2.0 wt %、Zr : 0.05 ~ 0.25 wt %、Al : 0.02 ~ 2.0 wt %、Co : 0.3 ~ 5.0 wt % 及び Cu : 0.01 ~ 1.0 wt % の1種又は2種以上を含むことを特徴とする請求項5に記載のR-T-B系永久磁石。

5

7. 前記水素リッチ層における水素濃度が300 ~ 1000 ppmであることを特徴とする請求項1に記載のR-T-B系永久磁石。

8. 前記保護膜が電解金属めっきであることを特徴とする請求項1に記載のR-T-B系永久磁石。

10

9. $R_2T_{14}B$ 結晶粒 (ただし、Rは希土類元素の1種又は2種以上、TはFe又はFe及びCoを必須とする1種又は2種以上の遷移金属元素) からなる主相と、前記主相よりRを多く含む粒界相とを少なくとも含む焼結体からなる磁石素体と、

15

前記磁石素体表面に被覆された保護膜とを備え、

前記磁石素体の中心部に比べて水素濃度が高い水素リッチ層が前記磁石素体の表層部に存在することを特徴とするR-T-B系永久磁石。

10. 前記水素リッチ層は、前記磁石素体の表面から前記磁石素体の内部に向けて水素濃度が減少することを特徴とする請求項9に記載のR-T-B系永久磁石。

20

11. 前記水素リッチ層は、前記磁石素体の表面から前記磁石素体の内部に向けて水素濃度が連続的に減少することを特徴とする請求項10に記載のR-T-B系永久磁石。

25

12. 前記水素リッチ層は、前記磁石素体の表面から前記磁石素体の内部に向

けて水素濃度が段階的に減少することを特徴とする請求項 10 に記載の R-T-B 系永久磁石。

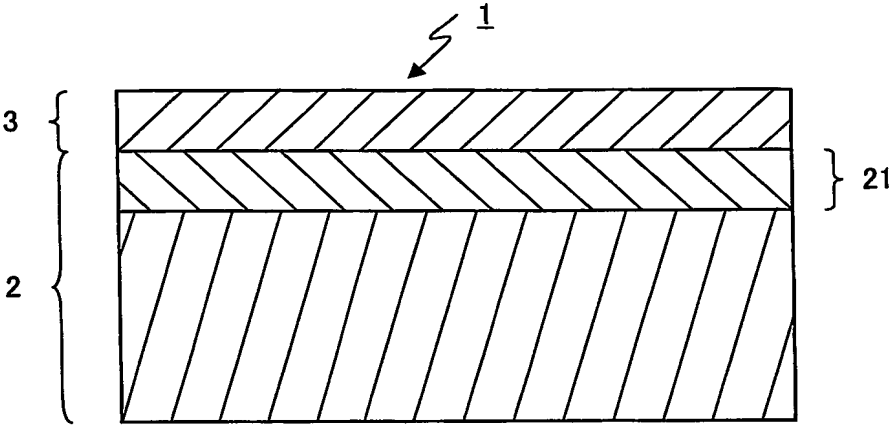
13. 前記水素リッチ層は水素濃度が 1000 ppm 以上の領域を有すること
5 を特徴とする請求項 9 に記載の R-T-B 系永久磁石。

14. 前記水素リッチ層は、水素濃度が 1000 ppm 以上の領域の厚さが 300 μ m 以下であることを特徴とする請求項 13 に記載の R-T-B 系永久磁石。

10

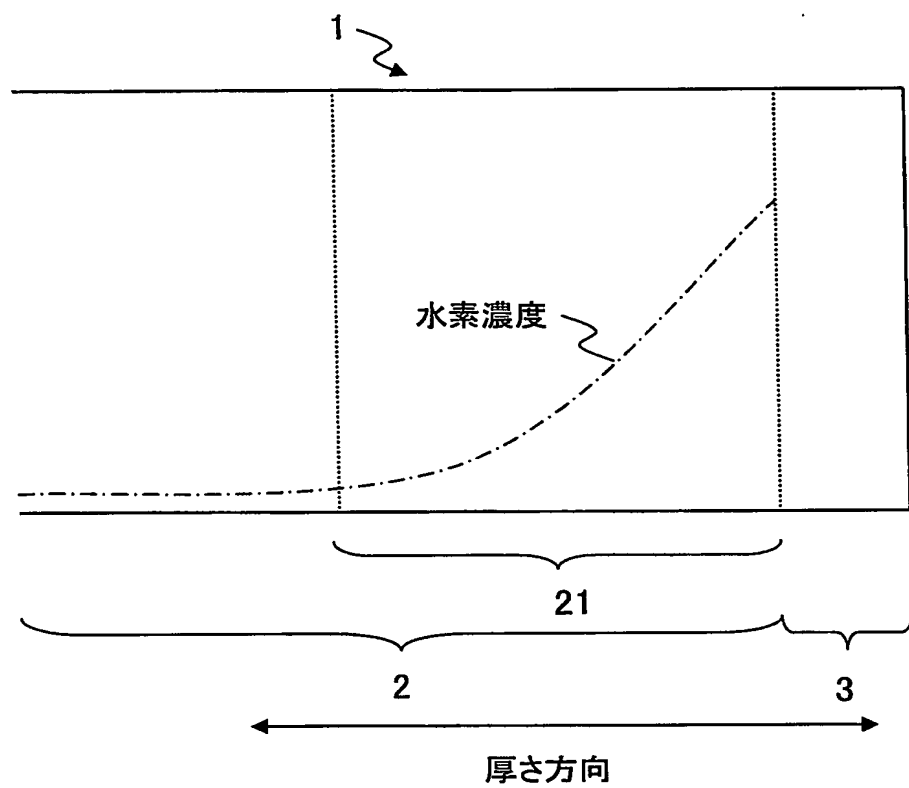
15. 前記保護膜が電解金属めっきであることを特徴とする請求項 9 に記載の R-T-B 系永久磁石。

第 1 図



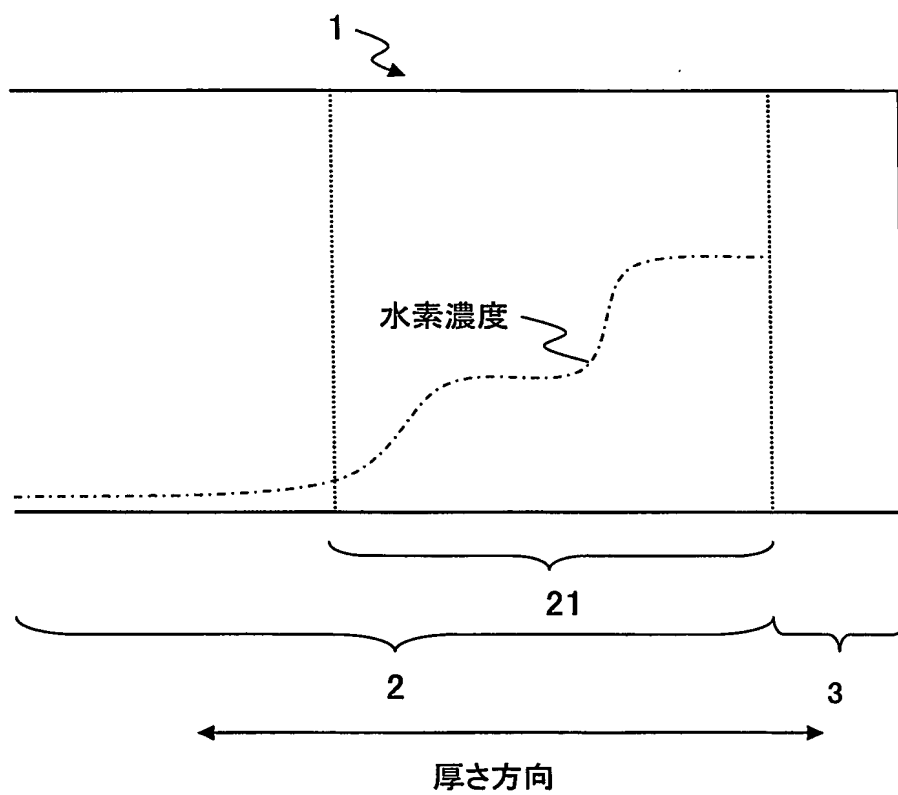
2/18

第2図



3/18

第3図



4/18

第4図

	Nd (wt%)	Pr (wt%)	Dy (wt%)	Tb (wt%)	B (wt%)	Al (wt%)	Co (wt%)	Cu (wt%)	Zr (wt%)	Nb (wt%)	N (ppm)	O (ppm)	C (ppm)	Fe
組成 A	24.5	5.5	—	—	1.0	0.2	0.5	0.05	—	—	330	1520	290	bal.
組成 B	25.0	5.5	—	—	1.0	0.2	0.5	0.05	0.15	—	400	1010	200	bal.
組成 C	20.0	5.5	5.0	—	1.0	0.25	0.5	0.10	—	—	420	1800	490	bal.
組成 D	22.0	—	7.5	—	1.0	0.25	0.5	0.07	—	0.7	310	1640	710	bal.
組成 E	24.5	5.5	—	—	1.0	0.2	0.5	0.05	0.05	—	410	1220	310	bal.
組成 F	24.5	5.5	—	—	1.0	0.2	0.5	0.05	0.30	—	480	1150	350	bal.
組成 G	20.0	5.5	5.0	—	1.0	0.2	0.5	0.05	—	0.2	440	1430	320	bal.
組成 H	20.0	5.5	5.0	—	1.0	0.2	0.5	0.05	—	1.5	350	1090	290	bal.
組成 I	20.0	5.5	5.0	—	1.0	0.2	0.5	0.05	—	2.3	390	1310	380	bal.
組成 J	28.5	—	1.0	1.0	1.0	0.25	0.5	0.10	—	—	390	810	350	bal.

5/18

第5図

試料No.	合金組成	耐食性評価		磁気特性			R ₂ Fe ₁₄ B結晶粒	
		水素リッチ層厚さ[μm]	耐食性	Br [T]	H _{cJ} [kA/m]	H _k /H _{cJ} [%]	10 μm以下 [%]	20 μm以上 [%]
1	組成A	0	5/100	1.473	907	96.0	92	1
2		20	0/100					
3		40	0/100					
4		100	1/100					
5		160	2/100					
6		200	2/100					
7		250	4/100					
8		300	5/100					
9	組成B	45	0/100	1.460	945	97.5	97	0
10	組成C	20	0/100	1.431	2020	96.2	93	1
11	組成D	22	0/100	1.220	2325	98.3	95	0
12	組成E	40	0/100	1.475	879	94.9	94	1
13	組成F	20	0/100	1.461	922	92.8	97	0
14	組成G	20	0/100	1.324	2040	96.7	94	0
15	組成H	20	0/100	1.297	2115	97.3	96	0
16	組成I	20	0/100	1.259	2190	97.3	98	0
17	組成J	50	0/100	1.424	1405	98.1	94	0

6/18

第6図

試料No.	Nd (wt%)	B (wt%)	Al (wt%)	Co (wt%)	Cu (wt%)	Zr (wt%)	N (ppm)	O (ppm)	C (ppm)	Fe
18	30.5	1.0	0.2	0.5	0.1	0.2	890	1200	640	bal.
19							100	850	850	bal.
20							1800	950	650	bal.
21							530	3000	850	bal.
22							650	780	1800	bal.
23	32.8						780	890	870	bal.

第7図

試料No.	耐食性評価		磁気特性				R ₂ Fe ₁₄ B結晶粒	
	水素リッチ層 厚さ[μm]	耐食性	Br [T]	HcJ [kA/m]	Hk/HcJ [%]		10μm以下 [%]	20μm以上 [%]
18	50	0/100	1.451	925	97.6		96	0
19	50	6/100	1.450	954	97.4		95	0
20	50	0/100	1.443	868	92.0		92	0
21	50	0/100	1.432	825	91.1		93	0
22	50	0/100	1.443	903	96.7		94	0
23	50	9/100	1.349	1085	96.2		92	0

8/18

第 8 図

化学組成							磁気特性		
Nd (wt%)	Pr (wt%)	B (wt%)	Al (wt%)	Co (wt%)	Cu (wt%)	Fe	Br [T]	H _c J [kA/m]	H _k /H _c J [%]
24.5	5.5	1.0	0.2	0.5	0.05	bal.	1.473	907	96

第 9 図

試料No.	エッチング条件	メッキ条件
24	10%硝酸溶液(40°C)、3min.	浴温55°C、0.3A/dm ² 、300min.
25	5%硝酸溶液(40°C)、8min.	浴温40°C、2.0A/dm ² 、50min.
26	5%硝酸溶液(40°C)、10min.	浴温50°C、0.15A/dm ² 、700min.
27	5%硝酸溶液(40°C)、10min.	浴温60°C、4.5A/dm ² 、20min.
28	5%硝酸溶液(40°C)、10min.	浴温40°C、2.5A/dm ² 、40min.

第10図

試料No.	バレル処理前			バレル処理後			酸エッチング後			メッキ処理後		
	A寸法	B寸法	C寸法	A寸法	B寸法	C寸法	A寸法	B寸法	C寸法	A寸法	B寸法	C寸法
24	0.004880	0.004737	0.003516	0.006165	0.004852	0.002759	0.005005	0.004105	0.002385	0.008062	0.005532	0.003904
25	0.003848	0.004478	0.003689	0.004936	0.004713	0.004051	0.004742	0.005138	0.003583	0.007836	0.006102	0.003437
26	0.004969	0.005277	0.003562	0.005389	0.004969	0.003138	0.008126	0.007778	0.007057	0.011073	0.009396	0.011250
27	0.004432	0.005845	0.004190	0.005528	0.004899	0.005445	0.008949	0.007273	0.007226	0.010519	0.009038	0.009860
28	0.004584	0.004477	0.004779	0.004919	0.006856	0.007772	0.005974	0.007798	0.008898	0.010909	0.009185	0.010268

10/18

第 1 1 図

A寸法(mm)				
	ハレル処理前	ハレル処理後	酸エッチング 処理後	メッキ処理後
1	6.002	5.993	5.971	6.005
2	5.991	5.977	5.964	5.983
3	5.990	5.975	5.981	6.004
4	6.005	5.992	5.972	5.986
5	5.995	5.982	5.974	6.006
6	6.003	5.989	5.977	5.991
7	5.997	5.986	5.965	6.003
8	5.999	5.987	5.970	5.994
9	5.994	5.994	5.976	5.989
10	6.001	5.988	5.975	5.999
平均	5.998	5.986	5.973	5.996

B寸法(mm)				
	ハレル処理前	ハレル処理後	酸エッチング 処理後	メッキ処理後
1	3.999	3.996	3.967	4.001
2	4.006	3.984	3.978	3.989
3	4.003	3.983	3.969	3.991
4	3.995	3.987	3.979	4.003
5	3.990	3.981	3.974	3.994
6	4.000	3.991	3.967	3.997
7	4.001	3.984	3.969	3.997
8	3.994	3.982	3.969	4.001
9	4.002	3.986	3.973	3.992
10	4.004	3.992	3.970	3.985
平均	3.999	3.987	3.972	3.995

C寸法(mm)				
	ハレル処理前	ハレル処理後	酸エッチング 処理後	メッキ処理後
1	0.804	0.790	0.774	0.791
2	0.801	0.788	0.768	0.800
3	0.799	0.787	0.766	0.789
4	0.800	0.788	0.768	0.789
5	0.791	0.791	0.772	0.791
6	0.798	0.788	0.771	0.789
7	0.794	0.793	0.773	0.798
8	0.796	0.782	0.769	0.796
9	0.796	0.789	0.771	0.792
10	0.799	0.787	0.769	0.789
平均	0.798	0.788	0.770	0.792

11/18

第 1 2 図

A寸法(mm)				
	ハレル処理前	ハレル処理後	酸エッチング 処理後	メッキ処理後
1	5.998	5.984	5.974	5.992
2	6.002	5.992	5.980	6.003
3	5.993	5.977	5.977	5.994
4	5.999	5.990	5.978	5.981
5	6.003	5.989	5.983	5.992
6	5.998	5.979	5.978	6.002
7	5.994	5.989	5.969	5.996
8	5.997	5.984	5.981	6.004
9	5.991	5.992	5.969	5.982
10	6.002	5.986	5.982	6.001
平均	5.998	5.986	5.977	5.995

B寸法(mm)				
	ハレル処理前	ハレル処理後	酸エッチング 処理後	メッキ処理後
1	4.004	3.994	3.977	4.005
2	3.998	3.988	3.984	4.002
3	4.003	3.979	3.975	3.989
4	3.994	3.990	3.984	4.002
5	3.999	3.984	3.969	3.992
6	3.992	3.988	3.974	3.990
7	4.004	3.981	3.976	4.000
8	4.002	3.989	3.969	3.988
9	3.992	3.986	3.972	4.002
10	3.997	3.994	3.980	3.994
平均	3.999	3.987	3.976	3.996

C寸法(mm)				
	ハレル処理前	ハレル処理後	酸エッチング 処理後	メッキ処理後
1	0.802	0.784	0.769	0.792
2	0.799	0.788	0.776	0.796
3	0.801	0.790	0.768	0.791
4	0.802	0.783	0.772	0.798
5	0.790	0.788	0.766	0.794
6	0.795	0.781	0.765	0.799
7	0.797	0.795	0.774	0.794
8	0.799	0.789	0.775	0.792
9	0.802	0.782	0.769	0.789
10	0.796	0.787	0.772	0.788
平均	0.798	0.787	0.771	0.793

12/18

第 1 3 図

A寸法(mm)				
	ハレル処理前	ハレル処理後	酸エッチング 処理後	メッキ処理後
1	5.997	5.979	5.969	6.001
2	6.004	5.982	5.982	5.990
3	5.989	5.993	5.962	6.003
4	5.998	5.989	5.977	5.989
5	5.997	5.976	5.973	5.977
6	6.004	5.986	5.979	6.008
7	5.991	5.990	5.965	6.003
8	5.995	5.992	5.961	5.982
9	6.003	5.987	5.958	5.979
10	6.001	5.990	5.978	6.005
平均	5.998	5.986	5.970	5.994

B寸法(mm)				
	ハレル処理前	ハレル処理後	酸エッチング 処理後	メッキ処理後
1	3.994	3.991	3.958	3.998
2	4.004	3.977	3.977	4.008
3	3.991	3.982	3.976	3.989
4	4.003	3.989	3.972	4.006
5	3.996	3.989	3.968	3.992
6	4.000	3.992	3.965	4.002
7	3.994	3.985	3.978	3.991
8	3.989	3.983	3.959	3.988
9	4.005	3.981	3.981	4.007
10	3.999	3.992	3.977	3.978
平均	3.998	3.986	3.971	3.996

C寸法(mm)				
	ハレル処理前	ハレル処理後	酸エッチング 処理後	メッキ処理後
1	0.801	0.784	0.762	0.792
2	0.795	0.788	0.777	0.803
3	0.803	0.779	0.754	0.782
4	0.797	0.788	0.769	0.776
5	0.799	0.791	0.773	0.780
6	0.801	0.788	0.771	0.804
7	0.790	0.786	0.773	0.779
8	0.800	0.785	0.758	0.802
9	0.796	0.789	0.771	0.798
10	0.799	0.787	0.772	0.806
平均	0.798	0.787	0.768	0.792

13/18

第 1 4 図

A寸法(mm)				
	ハレル処理前	ハレル処理後	酸エッチング 処理後	メッキ処理後
1	6.005	5.982	5.966	5.999
2	5.999	5.977	5.977	5.992
3	6.003	5.990	5.980	6.002
4	6.000	5.988	5.969	5.988
5	6.002	5.991	5.979	5.975
6	5.997	5.986	5.981	5.982
7	5.996	5.991	5.965	6.004
8	5.992	5.979	5.977	5.988
9	6.006	5.976	5.960	5.979
10	5.994	5.988	5.975	6.007
平均	5.999	5.985	5.973	5.992

B寸法(mm)				
	ハレル処理前	ハレル処理後	酸エッチング 処理後	メッキ処理後
1	3.993	3.992	3.967	3.992
2	4.004	4.000	3.972	4.005
3	3.995	3.989	3.984	3.991
4	4.005	3.989	3.970	3.976
5	4.002	3.991	3.974	4.003
6	3.996	3.989	3.959	3.989
7	3.991	3.990	3.972	3.994
8	3.989	3.986	3.961	3.986
9	4.006	3.980	3.977	4.002
10	4.001	3.994	3.963	3.981
平均	3.998	3.990	3.970	3.992

C寸法(mm)				
	ハレル処理前	ハレル処理後	酸エッチング 処理後	メッキ処理後
1	0.800	0.788	0.772	0.782
2	0.793	0.790	0.773	0.799
3	0.804	0.774	0.760	0.802
4	0.799	0.787	0.759	0.789
5	0.802	0.779	0.783	0.772
6	0.794	0.791	0.778	0.800
7	0.792	0.788	0.772	0.781
8	0.803	0.782	0.764	0.792
9	0.797	0.784	0.770	0.799
10	0.794	0.792	0.766	0.801
平均	0.798	0.786	0.770	0.792

14/18

第 15 図

A寸法(mm)				
	ハレル処理前	ハレル処理後	酸エッチング 処理後	メッキ処理後
1	6.003	5.979	5.972	6.005
2	6.002	5.985	5.969	5.994
3	5.992	5.988	5.980	6.003
4	5.998	5.994	5.977	5.989
5	6.001	5.988	5.974	5.979
6	5.994	5.984	5.982	5.981
7	5.999	5.984	5.967	6.001
8	5.992	5.977	5.981	5.986
9	6.004	5.981	5.963	5.977
10	5.992	5.990	5.974	6.008
平均	5.998	5.985	5.974	5.992

B寸法(mm)				
	ハレル処理前	ハレル処理後	酸エッチング 処理後	メッキ処理後
1	3.995	3.982	3.985	4.003
2	4.001	3.998	3.977	4.002
3	4.002	3.999	3.985	3.996
4	3.999	4.003	3.968	3.992
5	3.991	3.988	3.979	3.980
6	3.995	3.994	3.982	4.003
7	4.001	3.989	3.960	3.978
8	3.990	4.001	3.980	4.005
9	4.004	3.984	3.969	3.988
10	3.998	3.992	3.972	3.995
平均	3.998	3.993	3.976	3.994

C寸法(mm)				
	ハレル処理前	ハレル処理後	酸エッチング 処理後	メッキ処理後
1	0.802	0.789	0.769	0.800
2	0.804	0.772	0.784	0.798
3	0.788	0.793	0.767	0.804
4	0.794	0.792	0.780	0.791
5	0.798	0.775	0.763	0.767
6	0.795	0.792	0.783	0.794
7	0.792	0.789	0.759	0.796
8	0.799	0.777	0.782	0.798
9	0.801	0.794	0.781	0.802
10	0.793	0.784	0.777	0.804
平均	0.797	0.786	0.775	0.795

15/18

第16図

	Nd (wt%)	Pr (wt%)	Dy (wt%)	Tb (wt%)	B (wt%)	Al (wt%)	Co (wt%)	Cu (wt%)	Zr (wt%)	Nb (wt%)	Fe
組成 A	24.5	5.5	—	—	1.0	0.2	0.5	0.05	—	—	bal.
組成 B	25.0	5.5	—	—	1.0	0.2	0.5	0.05	0.15	—	bal.
組成 C	20.0	5.5	5.0	—	1.0	0.25	0.5	0.10	—	—	bal.
組成 D	22.0	—	7.5	—	1.0	0.25	0.5	0.07	—	0.7	bal.
組成 E	24.5	5.5	—	—	1.0	0.2	0.5	0.05	0.05	—	bal.
組成 F	24.5	5.5	—	—	1.0	0.2	0.5	0.05	0.30	—	bal.
組成 G	20.0	5.5	5.0	—	1.0	0.2	0.5	0.05	—	0.2	bal.
組成 H	20.0	5.5	5.0	—	1.0	0.2	0.5	0.05	—	1.5	bal.
組成 I	20.0	5.5	5.0	—	1.0	0.2	0.5	0.05	—	2.3	bal.
組成 J	28.5	—	1.0	1.0	1.0	0.25	0.5	0.10	0.20	—	bal.
組成 K	30.5	—	—	—	1.0	0.2	0.5	0.10	0.20	—	bal.

第17図

試料 No.	合金組成	めっき	水素濃度 プロファイル	水素リッチ層厚さ (水素1000ppm以上) [μm]	表面から500μm 位置の水素濃度 [ppm]	剥離強度[N/m]			耐食性	磁気特性		
						熱衝撃 試験前	熱衝撃 試験後	変化率 [%]		Br [T]	HcJ [kA/m]	Hk/Hcj [%]
29	組成A	電解Ni	一定	0	25	83	80	-3.6	5/100	1.473	907	96.0
30				20	20	125	122	-2.4	0/100			
31				40	10	124	126	1.6	0/100			
32				100	15	130	128	-1.5	1/100			
33			連続的に 減少	160	20	126	127	0.8	2/100			
34				200	25	120	117	-2.5	2/100			
35				250	45	108	102	-5.6	3/100			
36				330	70	98	79	-19.4	5/100			
37	組成B		連続的に 減少	45	45	135	129	-4.4	0/100	1.460	945	97.5
38	組成C			20	20	130	130	0	0/100	1.431	2020	96.2
39	組成D			22	22	132	130	-1.5	0/100	1.220	2325	98.3
40	組成E			40	40	122	123	0.8	0/100	1.475	879	94.9
41	組成F			20	20	125	122	-2.4	0/100	1.461	922	92.8
42	組成G			20	20	134	130	-3.0	0/100	1.324	2040	96.7
43	組成H			20	20	124	122	-1.6	0/100	1.297	2115	97.3
44	組成I			20	20	133	130	-2.3	0/100	1.259	2190	97.3
45	組成J			50	20	133	129	-3.0	0/100	1.424	1405	98.1
46	組成K			50	25	127	128	0.8	0/100	1.451	925	97.6
47	組成A	Cu+Ni		40	15	200	194	-3.0	0/100	-	-	-
48	組成A	Cu+Ni+Sn		40	15	212	208	-1.9	0/100	-	-	-

17/18

第 18 図

	Nd (wt%)	Pr (wt%)	B (wt%)	Al (wt%)	Co (wt%)	Cu (wt%)	Fe
焼結体組成	24.5	5.5	1.0	0.2	0.5	0.05	bal.

第 19 図

試料 No.	メッキ 条件	段数	水素リッチ層 厚さ(μm)			
			第1層	第2層	第3層	第4層
49	1	2	30	20	—	—
50	2	3	50	30	20	—
51	3	4	40	60	30	20
52	4	1	50	—	—	—
53	5	1	250	—	—	—
54	6	1	350	—	—	—
55	7	0	—	—	—	—

18/18

第 20 図

試料 No.	剥離強度[N/m]			耐食性	磁気特性		
	熱衝撃 試験前	熱衝撃 試験後	変化率 [%]		Br [T]	HcJ [kA/m]	Hk/Hcj [%]
49	115	110	-4.3	0/100	1.473	907	96
50	113	107	-5.3	0/100			
51	121	118	-2.5	0/100			
52	120	119	-0.8	0/100			
53	103	104	1.0	3/100			
54	97	93	-4.1	0/100			
55	83	80	-3.6	7/100			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009262

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01F1/04, H01F1/08, H01F41/02, C22C38/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01F1/04, H01F1/08, H01F41/02, C22C38/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 5-335124 A (Hitachi Metals, Ltd.), 17 December, 1993 (17.12.93), Full text (Family: none)	1-6, 8-15
Y	JP 11-273922 A (Hitachi Metals, Ltd.), 08 October, 1999 (08.10.99), Full text (Family: none)	1-15
Y	JP 8-88133 A (Hitachi Metals, Ltd.), 02 April, 1996 (02.04.96), Full text (Family: none)	5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 August, 2004 (26.08.04)

Date of mailing of the international search report

14 September, 2004 (14.09.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009262

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-170728 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 14 June, 2002 (14.06.02), Par. No. [0069] & EP 1189244 A & CN 1360317 A & US 2000-0057982 A	5
Y	JP 7-230928 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 29 August, 1995 (29.08.95), Full text (Family: none)	1,7
Y	JP 2003-100536 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 04 April, 2003 (04.04.03), Par. Nos. [0042], [0047] (Family: none)	1,7
Y	JP 2002-105690 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 10 April, 2002 (10.04.02), Tables 1 to 6 (Family: none)	12
A	JP 2001-210539 A (Hitachi Metals, Ltd.), 03 August, 2001 (03.08.01), Full text (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01F 1/04, H01F 1/08, H01F 41/02, C2 2C 38/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01F 1/04, H01F 1/08, H01F 41/02, C2 2C 38/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 5-335124 A (日立金属株式会社) 1993. 12. 17, 全文 (ファミリーなし)	1-6, 8-15
Y	JP 11-273922 A (日立金属株式会社) 1999. 10. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 8-88133 A (日立金属株式会社) 1996. 04. 02, 全文 (ファミリーなし)	5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 08. 2004

国際調査報告の発送日

14. 9. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 匡明

5R

3142

電話番号 03-3581-1101 内線 6794

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-170728 A (住友特殊金属株式会社) 2002. 06. 14, 段落【0069】 & EP 1189244 A & CN 1360317 A & US 2000-0057982 A	5
Y	JP 7-230928 A (住友特殊金属株式会社) 1995. 08. 29, 全文 (ファミリーなし)	1, 7
Y	JP 2003-100536 A (住友特殊金属株式会社) 2003. 04. 04, 段落【0042】, 【0047】 (ファミリーなし)	1, 7
Y	JP 2002-105690 A (住友特殊金属株式会社) 2002. 04. 10, 表1-6 (ファミリーなし)	12
A	JP 2001-210539 A (日立金属株式会社) 2001. 08. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-15